

ROOM-TEMPERATURE CURABLE COMPOSITION

Publication number: JP10324793

Publication date: 1998-12-08

Inventor: DOI TAKAO; MATSUMOTO TOMOKO

Applicant: ASAHI GLASS CO LTD

Classification:

- International: **C08K5/00; C08K5/15; C08K5/1515; C08K5/54;
C08L63/00; C08L71/00; C08L71/02; C08L101/10;
C08K5/00; C08L63/00; C08L71/00; C08L101/00; (IPC1-
7): C08L63/00; C08K5/00; C08K5/15; C08K5/54;
C08L71/02; C08L101/10**

- European:

Application number: JP19970137174 19970527

Priority number(s): JP19970137174 19970527

Report a data error here

Abstract of JP10324793

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition for shortening curing properties, especially a time required for reaching adhesiveness development, by using a specific reactive end group-containing organic polymer. **SOLUTION:** This composition comprises (A) a polymer containing a hydrolyzable silicon group of the formula; $-\text{SiX}_a\text{R}_3-a$ [R is a 1-20C (substituted) monofunctional organic group; X is OH or a hydrolyzable silicon group; (a) is 1-3], especially a polymer containing a hydrolyzable silicon group of the formula in which (a) is 3, (B) an epoxy resin, preferably further (C) an epoxy curing agent and (D) a compound containing an epoxy group or a functional group to be reacted with an epoxy group and a hydrolyzable silicon group in the same molecule. The component A is obtained by introducing a hydrolyzable silicon group to the end of a functional group-containing polyoxyalkylene compound as a raw material.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-324793

(43) 公開日 平成10年(1998)12月8日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	A
			C
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	
5/15		5/15	
5/54		5/54	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平9-137174

(22) 出願日 平成9年(1997)5月27日

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 土居 孝夫

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 松本 知子

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治 (外1名)

(54) 【発明の名称】 室温硬化性組成物

(57) 【要約】

【課題】 接着性発現に至るまでの時間が短縮された室温硬化性組成物の提供。

【解決手段】 3つの加水分解性基がケイ素に結合した加水分解性ケイ素基を必須成分として有する重合体

(A)、およびエポキシ樹脂(B)からなる室温硬化性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記一般式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する重合体を含有する室温硬化性組成物であって、一般式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基を有する重合体(A)、および、エポキシ樹脂(B)を必須成分とする室温硬化性組成物。



(一般式(1)中、Rは炭素数1~20の置換もしくは非置換の1価の有機基、Xは水酸基または加水分解性基、aは1、2または3を示す。ただし、R、Xが複数個存在するときは、同じでも異なってもよい。)

【請求項2】一般式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基および一般式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基を併有する重合体を含有する、請求項1記載の室温硬化性組成物。

【請求項3】一般式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基を有する重合体および一般式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基を有する重合体の両方を含有する、請求項1記載の室温硬化性組成物。

【請求項4】一般式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する重合体が、該加水分解性ケイ素基として一般式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基のみを有する重合体である、請求項1記載の室温硬化性組成物。

【請求項5】重合体(A)の主鎖が本質的にポリオキシアルキレンである、請求項1、2、3または4記載の室温硬化性組成物。

【請求項6】さらに、エポキシ硬化剤(C)を含有する、請求項1、2、3、4または5記載の室温硬化性組成物。

【請求項7】さらに、エポキシ基またはエポキシ基と反応しうる官能基と加水分解性ケイ素基を同一分子中に含有する化合物(D)を含有する、請求項1、2、3、4、5または6記載の室温硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、接着性発現に至る時間が短くかつ種々の基材に対する接着性に優れた硬化物を与える室温硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】末端に加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレンは、硬化物がゴム弾性を有するという特徴を生かし被覆組成物・密封組成物などの用途に用いられている。

【0003】

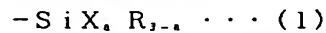
【発明が解決しようとする課題】しかし、一般的には強度が弱いという欠点があり、特に強度の要求される弾性接着剤等の用途には単独で用いることが困難であった。この強度を改良するために、エポキシ樹脂を併用する方法が提案されている(特開昭61-268720参照)が、この場合硬化性が低いために接着性発現に至る時間

が長いという欠点がある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、特定の反応性末端基を有する有機重合体を用いて、硬化性特に接着性発現に至るまでの時間が短縮された室温硬化性組成物に関するものである。

【0005】すなわち本発明は、下記の発明である。下記一般式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する重合体を含有する室温硬化性組成物であって、一般式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基を有する重合体(A)、および、エポキシ樹脂(B)を必須成分とする室温硬化性組成物。



(一般式(1)中、Rは炭素数1~20の置換もしくは非置換の1価の有機基、Xは水酸基または加水分解性基、aは1、2または3を示す。ただし、R、Xが複数個存在するときは、同じでも異なってもよい。)

【0006】本発明で使用する重合体は、分子鎖末端または側鎖に上記一般式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する。重合体の主鎖としては、ポリオキシアルキレン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリオレフィンなどが挙げられる。主鎖は本質的にポリオキシアルキレンであることが好ましい。

【0007】このような重合体は、たとえば特開平3-47825、特開平3-72527、特開平3-79627、特公昭46-30711、特公昭45-36319、特公昭46-17553等に提案されている。

【0008】以下、主鎖がポリオキシアルキレンである重合体について説明する。このような重合体は、下記に述べるように官能基を有するポリオキシアルキレン化合物を原料として末端に加水分解性ケイ素基を導入して製造されることが好ましい。

【0009】原料ポリオキシアルキレン化合物としては、触媒の存在下1つ以上の水酸基を有するヒドロキシ化合物などの開始剤にモノエポキシドなどを反応させて製造する水酸基末端のものが好ましい。

【0010】モノエポキシドとしてはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、ヘキシレンオキシド等が挙げられる。テトラヒドロフラン等も使用できる。触媒としては、カリウム系化合物やセシウム系化合物等のアルカリ金属触媒、複合金属シアン化物錯体触媒、金属ボルフィリン触媒などが挙げられる。

【0011】原料ポリオキシアルキレン化合物として高分子量のポリオキシアルキレン化合物を使用する場合には、アルカリ触媒等にて製造した比較的低分子量のポリオキシアルキレン化合物に塩化メチレン等の多ハロゲン化合物を反応させることにより多量化して得られるポリオキシアルキレン化合物を使用できる。

【0012】複合金属シアン化物錯体触媒を用いて製造したポリオキシアルキレン化合物は、アルカリ触媒を用

いた場合に比べ分子量分布が狭く、良好な硬化性が得られるため、このポリオキシアルキレンを用いることが好ましい。

【0013】複合金属シアン化物錯体としては亜鉛ヘキサシアノコバルテートを主成分とする錯体が好ましく、そのエーテルおよび／またはアルコール錯体が特に好ましい。その組成は本質的に特公昭46-27250に記載されているものが使用できる。エーテルとしてはエチレングリコールジメチルエーテル（グリム）、ジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグリム）等が好ましく、錯体の製造時の取り扱い点からグリムが特に好ましい。アルコールとしては特開平4-145123に記載されているトータノールが好ましい。

【0014】原料ポリオキシアルキレン化合物の官能基数は2以上が好ましく、硬化物特性として柔軟性を強調したい場合には2または3が特に好ましく、接着性や硬化性を強調したい場合には3～8が特に好ましい。

【0015】原料ポリオキシアルキレン化合物としては、具体的にはポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリオキシヘキシレン、ポリオキシテトラメチレンおよびこれらの共重合物が挙げられる。

【0016】特に好ましい原料ポリオキシアルキレン化合物はポリオキシプロピレンジオールとポリオキシプロピレントリオールである。また、下記（イ）や（ニ）の方法に用いる場合、アリル末端ポリオキシプロピレンモノオールなどのオレフィン末端のポリオキシアルキレン化合物も使用できる。

【0017】一般式（1）で表される加水分解性ケイ素基について説明する。一般式（1）中Rは炭素数1～20の置換もしくは非置換の1価の有機基であり、好ましくは炭素数8以下のアルキル基、フェニル基またはフルオロアルキル基である。特に好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基等である。Rが複数個存在するときは、同じでも異なってもよい。

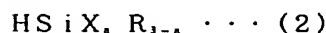
【0018】Xにおける加水分解性基としては、たとえばハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アミド基、アミノ基、アミノオキシ基、ケトキシメート基、ヒドリド基などがある。

【0019】これらのうち炭素原子を有する加水分解性基の炭素数は6以下が好ましく、4以下が特に好ましい。好ましいXは炭素数4以下の低級アルコキシ基、特にメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基またはプロベニルオキシ基が例示できる。またXが複数個存在するときは、同じでも異なってもよい。

【0020】aは1、2または3である。重合体中の加水分解性ケイ素基の数は1～8が好ましく、2～6が特に好ましい。加水分解性ケイ素基の原料ポリオキシアルキレン化合物への導入の方法は特に限定されないが、

たとえば以下の（イ）～（ニ）の方法で導入できる。

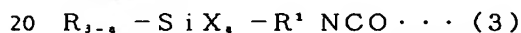
【0021】（イ）水酸基を有するポリオキシアルキレン化合物の末端にオレフィン基を導入したものと、一般式（2）で表されるヒドロシリル化合物を反応させる方法。



（一般式（2）中、R、X、aは前記に同じ。）

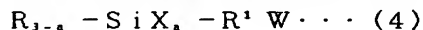
【0022】ここでオレフィン基を導入する方法としては、不飽和基および官能基を有する化合物をポリオキシアルキレン化合物の末端水酸基に反応させて、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合またはカーボネート結合などにより結合させる方法、またはアルキレンオキシドを重合する際に、アリルグリシジルエーテルなどのオレフィン基含有エポキシ化合物を添加して共重合させることにより原料ポリオキシアルキレン化合物の側鎖にオレフィン基を導入する方法などが挙げられる。

【0023】（ロ）水酸基を有するポリオキシアルキレン化合物の末端に一般式（3）で表される化合物を反応させる方法。



（一般式（3）中、R、X、aは前記に同じ。R¹は炭素数1～17の2価炭化水素基。）

【0024】（ハ）水酸基を有するポリオキシアルキレン化合物の末端にトリレンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物を反応させてイソシアネート基末端とした後、該イソシアネート基に一般式（4）で表されるケイ素化合物のW基を反応させる方法。



（一般式（4）中、R、R¹、X、aは前記に同じ。Wは水酸基、カルボキシル基、メルカプト基およびアミノ基（1級または2級）から選ばれる活性水素含有基。）

【0025】（ニ）水酸基を有するポリオキシアルキレン化合物の末端にオレフィン基を導入し、そのオレフィン基と、Wがメルカプト基である一般式（4）で表されるケイ素化合物のメルカプト基を反応させる方法。

【0026】本発明の組成物は、「一般式（1）中のaが3である加水分解性ケイ素基」（以下、「加水分解性ケイ素基（e）」という）を有する重合体を含有することを要する。本発明の組成物において、一般式（1）で表される加水分解性ケイ素基中における加水分解性ケイ素基（e）の数は、用途、必要とする特性などに応じて変えうる。

【0027】一般式（1）で表される加水分解性ケイ素基を有する重合体が、該加水分解性ケイ素基として加水分解性ケイ素基（e）のみを有する重合体である場合、すなわち、組成物中における一般式（1）で表される加水分解性ケイ素基のほぼ100%、すなわち80～100%が加水分解性ケイ素基（e）である場合、硬化速度が大きいという効果があり、接着性発現に至るまでの時間が短縮された硬化性組成物が得られる。この場合、特

に一般式(1)で表される加水分解性ケイ素基の90～100%、さらに好ましくは95～100%が、加水分解性ケイ素基(e)であることが好ましい。

【0028】また、一般式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基と加水分解性ケイ素基(e)が混在している場合には、良好な伸び特性と速硬化性を両立しうる硬化性組成物が得られる。

【0029】この場合、一般式(1)で表される全加水分解性ケイ素基中における加水分解性ケイ素基(e)の割合が5～80%であることが好ましい。この割合を任意に変えることにより要求に応じた特性を自由に制御できる。すなわち加水分解性ケイ素基(e)の割合が5～50%のときは、硬化性を向上させると同時にシーラントなどで必要とされる良好な伸び特性や柔軟性を提供でき、また加水分解性ケイ素基(e)の割合が50～80%のときは、弾性接着剤などに必要とされる伸び特性を十分に確保しながら飛躍的に硬化性を改善できる。

【0030】また、一般式(1)で表される加水分解性ケイ素基中において加水分解性ケイ素基(e)以外の加水分解性ケイ素基は一般式(1)中のaが2の加水分解性ケイ素基であることが特に好ましい。

【0031】一般式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基と加水分解性ケイ素基(e)が混在した組成物を得るためには、たとえば、下記の方法

(ホ)、(ヘ)がある。(ホ)、(ヘ)の方法を併用してもよい。

【0032】(ホ)一般式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基および加水分解性ケイ素基(e)を併有する重合体を使用する。

(ヘ)一般式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基を有する重合体および加水分解性ケイ素基(e)を有する重合体の両方を使用する。

【0033】本発明における重合体の分子量は、その使用される用途に応じて適当な値を選択できる。すなわち柔軟性が重視されるシーラントなどの用途には原料である水酸基を有するポリオキシアルキレン化合物の水酸基価から換算した分子量(以下、水酸基価換算分子量という)で4000～50000の重合体が適する。6000～50000であることがより好ましく、8000～25000であることが特に好ましい。また強度が要求される接着剤などの用途には水酸基価換算分子量1000～30000の重合体が適する。1000より低い場合は硬化物が脆いものとなり50000を超える場合は高粘度のため作業性が著しく悪くなる。3000～20000であることがより好ましく、6000～20000であることが特に好ましい。

【0034】本発明ではエポキシ樹脂を使用する。エポキシ樹脂としては一般に使用されているエポキシ樹脂が使用でき、エポキシ基を2個以上有するものが特に好ましい。具体的なエポキシ樹脂(B)としては、ビスフェ

ノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールFノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、ヒダントイン型エポキシ樹脂、イソシアヌレート型エポキシ樹脂、レゾルシン型エポキシ樹脂、およびそれらのハロゲン化物、水素添加物などが挙げられるが、これらに限定されず、一般に使用されているエポキシ樹脂を使用できる。

【0035】本発明において(A)成分と(B)成分の含有割合は、重量比で(A)成分/(B)成分が1/100～100/1であることが好ましい。100/1～100/300が特に好ましい。(A)成分がこれよりも多い場合には、硬化物の強度が不十分となり、これよりも少ない場合には伸度が不十分となる。

【0036】本発明の組成物はさらにエポキシ硬化剤(C)を含有していてもよく、含有していることが好ましい。エポキシ硬化剤(C)はエポキシ樹脂を硬化させる化合物として一般的に使用されているものが例示できる。具体的なエポキシ硬化剤(C)としては、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン等の脂肪族ポリアミン類、メタフェニレンジアミン等の芳香族ポリアミン類、2級アミン類、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール等の3級アミン類、およびこれらの塩、酸無水物類、ポリアミド樹脂、ポリスルフィド樹脂、三フッ化ホウ素錯化合物類、イミダゾール類、ジシアンジアミド類などが挙げられるが、これらに限定されない。

【0037】(C)成分を使用する場合、(C)成分の含有割合は重量比で((A)成分+(B)成分)/(C)成分が100/0、1～100/30であることが好ましい。

【0038】本発明の組成物はさらにエポキシ基またはエポキシ基と反応しうる官能基と加水分解性ケイ素基を同一分子中に含有する化合物(D)を含有していてもよい。該化合物におけるエポキシ基と反応しうる官能基としては、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基、などが挙げられるが特にこれらに限定されない。加水分解性ケイ素基としては、(A)成分に含まれる加水分解性ケイ素基と同様の基が好ましく、一般式(1)で表される基が好ましい。

【0039】化合物(D)としては、エポキシ基含有シラン類、アミノ基含有シラン類、メルカプト基含有シラン類、およびカルボキシル基含有シラン類がある。

【0040】エポキシ基含有シラン類としては具体的には3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-(N,N

ーグリシジル) アミノプロビルトリメトキシシラン、
N-グリシジル-N, N-ビス[3-(メチルジメトキ
シシリル) プロビル] アミン、N-グリシジル-N, N
-ビス[3-(トリメトキシシリル) プロビル] アミン
等がある。

【0041】アミノ基含有シラン類としては具体的に
は、3-アミノプロビルトリメトキシシラン、3-アミ
ノプロビルトリエトキシシラン、3-アミノプロビルメ
チルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3
-アミノプロビルメチルジメトキシシラン、N-(2-
アミノエチル)-3-アミノプロビルトリメトキシシラ
ン、N, N-ビス[3-(メチルジメトキシシリル) プ
ロビル] アミン、N, N-ビス[3-(メチルジメトキ
シシリル) プロビル] エチレンジアミン、N, N-ビス
[3-(トリメトキシシリル) プロビル] エチレンジア
ミン、N-[3-(トリメトキシシリル) プロビル] ジ
エチレントリアミン[$H_2N(C_2H_4NH)_2C_3H_7Si(OCH_3)_3$]
、N-[3-(トリメトキシシリル) プロビル] トリエチレン
テトラミン[$H_2N(C_2H_4NH)_3C_3H_7Si(OCH_3)_3$]
、3-ウ
レイドプロビルトリエトキシシラン、3-アニロプロ
ビルトリメトキシシラン等がある。

【0042】メルカプト基含有シラン類としては具体的
には、3-メルカプトプロビルトリメトキシシラン、3
-メルカプトプロビルトリエトキシシラン、3-メルカ
プトプロビルメチルジメトキシシラン、3-メルカプト
プロビルメチルジエトキシシラン等がある。

【0043】カルボキシル基含有シラン類としては具体
的には2-カルボキシエチルトリエトキシシラン、2-
カルボキシエチルフェニルビス(2-メトキシエトキ
シ)シラン、N-(N-カルボキシルメチル-2-アミ
ノエチル)-3-アミノプロビルトリメトキシシラン等
がある。

【0044】(D)成分を使用する場合、(D)成分の
含有割合は、重量比で((A)成分+(B)成分)/
(D)成分が100/0.1~100/30であること
が好ましい。

【0045】また、本発明では組成物中(A)成分また
は(D)成分中の加水分解性ケイ素基の硬化反応を促進
する硬化促進触媒を使用してもよい。硬化促進触媒とし
ては、チタン酸アルキルエステル、有機ケイ素チタン酸
塩、2-エチルヘキサノ酸錫およびジブチルスズジラウ
レートのようなカルボン酸の金属塩；ジブチルアミン-
2-エチルヘキソエート等のようなアミン塩；並びに他
の酸性触媒および塩基性触媒を使用してもよい。

【0046】本発明の組成物にはさらに必要であれば、
充填剤、可塑剤、顔料、チキソ性付与剤、各種の老化防
止剤、紫外線吸収剤等を含有させてもよい。

【0047】充填剤としては 炭酸カルシウム、フェー
ムシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およ

びカーボンブラック、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、
焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナ
イト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜
鉛華、シラスバルーン、木粉、バルブ、木綿チップ、マ
イカ、くるみ穀粉、もみ穀粉、グラファイト、アルミニ
ウム微粉末、フリント粉末等の粉体状充填剤、石棉、ガ
ラス繊維、ガラスフィラメント、炭素繊維、ケブラー繊
維、ポリエチレンファイバー等の繊維状充填剤が使用で
きる。充填剤の使用量は(A)成分に対して50~80
0重量%が好ましい。特に50~250重量%が好まし
い。

【0048】可塑剤としては、フタル酸ジオクチル、フ
タル酸ジブチル、フタル酸ブチルベンジル等のフタル酸
エステル類；アジピン酸ジオクチル、コハク酸ジイソデ
シル、セバシン酸ジブチル、オレイン酸ブチル等の脂肪
族カルボン酸エステル；ペンタエリスリトールエステル
などのアルコールエステル類；リン酸トリオクチル、リ
ン酸トリクレジル等のリン酸エステル類；エポキシ化大
豆油、4, 5-エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチ
ル、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑
剤；塩素化パラフィン；2塩基酸と2価アルコールとの
ポリエステル類などのポリエステル系可塑剤、ポリオキ
シプロピレングリコールやその誘導体等のポリオキシアル
キレン類、ポリ- α -メチルスチレン、ポリスチレン
等のポリスチレンのオリゴマー類、ポリブタジエン、ブ
タジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリクロロブレ
ン、ポリイソブレン、ポリブテン、水添ポリブテン、エ
ポキシ化ポリブタジエン等のオリゴマー類等の高分子可
塑剤が使用できる。可塑剤の使用量は(A)成分に対し
て0~100重量%が好ましい。

【0049】顔料には酸化鉄、酸化クロム、酸化チタン
等の無機顔料およびフタロシアニンブルー、フタロシア
ニングリーン等の有機顔料が、チキソ性付与剤として有
機酸処理炭酸カルシウム、水添ひまし油、ステアリン酸
カルシウム、ステアリン酸亜鉛、微粉末シリカ等が挙げ
られる。

【0050】本発明の室温硬化性組成物は、シーラン
ト、防水材、接着剤、コーティング剤などに使用でき、
特に硬化物自体の充分な凝集力と被着体への動的追従性
が要求される用途に好適である。

【0051】

【実施例】製造例1~6で製造した重合体(P1~P
6)を用いて、硬化物を作製した実施例および比較例を
以下に示す。なお、部とは重量部を示し、分子量とは水
酸基価換算分子量を示す。

【0052】[製造例1] グリセリンを開始剤として亜
鉛ヘキサシアノコバルテート触媒を用いてプロピレンオ
キシドの重合を行い、ポリオキシプロピレントリオール
を得た。これにイソシアネートプロビルトリメトキシ
ランを加え、ウレタン化反応を行い両末端をトリメトキ

シシリル基に変換して、分子量18000の重合体P1を得た。

【0053】〔製造例2〕水酸化カリウム触媒を用いて得られた平均分子量3000のポリオキシプロピレンジオールを金属ナトリウムの存在下、クロロプロモメタンと反応させて高分子量化を行った。得られたポリオキシプロピレンジオールをナトリウムアルコキシドに変換した後、塩化アリルを反応させて末端にアリルオキシ基を有するポリオキシプロピレンを得た。ヒドロシリル化合物としてトリメトキシシランを白金触媒の存在下に反応させて末端にトリメトキシシリル基を有する分子量9000の重合体を得た。

【0054】水酸化カリウム触媒を用いて開始剤としてグリセリンにプロピレンオキシドを反応して得られたポリオキシプロピレントリオールの末端水酸基を上記と同様の方法で末端アリルオキシ化した後、ヒドロシリル化合物としてメチルジメトキシシランを白金触媒の存在下に反応させて末端にメチルジメトキシシリル基を有する分子量6000の重合体を得た。この分子量9000の重合体と分子量6000の重合体を重量比にして60対40の割合で混合し、重合体混合物P2を得た。

【0055】〔製造例3〕プロピレングリコールを開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒を用いてプロピレンオキシドの重合を行い、ポリオキシプロピレンジオールを得た。得られた高分子量ポリオキシプロピレンジオールの末端水酸基を製造例2と同様の方法で末端アリルオキシ化した後、ヒドロシリル化合物としてトリメトキシシランとメチルジメトキシシランの70対30重量比の混合物を白金触媒の存在下に反応させて末端にトリメトキシシリル基とメチルジメトキシシリルプロピル基の両方を有する分子量12000の重合体P3を得た。

【0056】〔製造例4〕グリセリンを開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒を用いてプロピレンオキシドの重合を行い、ポリオキシプロピレントリオールを得た。これにイソシアネートプロピルメチルジメトキシシランを加え、ウレタン化反応を行い両末端をメチルジメトキシシリルプロピル基に変換して、分子量18000の重合体P4を得た。

【0057】〔製造例5〕水酸化カリウム触媒を用いて得られた平均分子量3000のポリオキシプロピレンジオールを金属ナトリウムの存在下、クロロプロモメタンと反応させて高分子量化を行った。得られた高分子量ポリオキシプロピレンジオールの末端水酸基を製造例2と同様の方法で末端アリルオキシ化した後、ヒドロシリル

化合物としてメチルジメトキシシランを白金触媒の存在下に反応させて末端にメチルジメトキシシリル基を有する分子量9000の重合体を得た。

【0058】水酸化カリウム触媒を用いて開始剤としてグリセリンにプロピレンオキシドを反応して得られたポリオキシプロピレントリオールの末端水酸基を製造例2と同様の方法で末端アリルオキシ化した後、ヒドロシリル化合物としてメチルジメトキシシランを白金触媒の存在下に反応させて末端にメチルジメトキシシリル基を有する分子量6000の重合体を得た。この分子量9000の重合体と分子量6000の重合体を重量比にして60対40の割合で混合し、重合体混合物P5を得た。

【0059】〔製造例6〕プロピレングリコールを開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒を用いてプロピレンオキシドの重合を行い、ポリオキシプロピレンジオールを得た。得られたポリオキシプロピレンジオールの末端水酸基を製造例2と同様の方法で末端アリルオキシ化した後、ヒドロシリル化合物としてメチルジメトキシシランのみを白金触媒の存在下に反応させて末端にメチルジメトキシシリル基を有する分子量12000の重合体P6を得た。

【0060】〔実施例1、2および比較例1、2〕製造例1、2、4、5で得られた重合体(P1、P2、P4、P5)100部、エビコート828(油化シェルエポキシ(株)製のビスフェノールA型エポキシ樹脂)50部、2、4、6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール5部、およびジブチルスズジラウレート2部を添加し、よく混合し組成物を得た。

【0061】〔実施例3および比較例3〕有機重合体(P3、P6)100部、エビコート828(油化シェルエポキシ(株)製のビスフェノールA型エポキシ樹脂)50部、2、4、6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール5部、ジブチルスズジラウレート2部、および3-アミノプロピルトリメトキシシランの2部を添加し、よく混合し組成物を得た。

【0062】〔接着性試験〕長さ300mm、幅25mm、厚さ0.15mmのアルミニウム板2枚の被着面を溶剤で拭き、上記組成物を0.5mm厚となるようアルミニウム板の両面に塗布し、両被着体面を貼り合わせ、5kgのローラーで5回押圧し、圧着した。養生を20℃で3日間、7日間、さらに50℃で7日間行ったときのT型剝離強度をJIS-K6854に準じ、200mm/分の引張速度で測定した。結果を表1に示す。

【0063】

〔表1〕

	実施 例1	実施 例2	実施 例3	比較 例1	比較 例2	比較 例3
重合体	P1	P2	P3	P4	P5	P6
T型剥離強度 (kg/25mm)						
20℃×3日後	4.2	3.3	4.1	2.0	1.2	2.0
20℃×7日後	4.7	3.9	4.6	3.6	2.7	3.5
20℃×7日後+50℃×7日後	4.8	4.2	4.6	4.3	3.8	4.1

【0064】

＊組成物は硬化性に優れ、特に接着性発現に至る時間がき

【発明の効果】以上示したように、本発明の室温硬化性＊

わめて短いという特徴を有する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

F I

C 0 8 L 71/02

C 0 8 L 71/02

101/10

101/10